

日 本 国 特 許 庁

24.08.00

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 8月25日

REC'D 13 OCT 2000

WIPO

PCT

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第238227号

出 願 人  
Applicant (s):

ダイキン工業株式会社

EJU

7/2

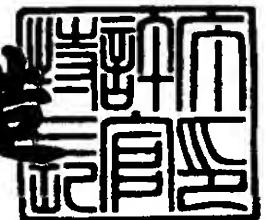
10/069342

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3078631

【書類名】 特許願

【整理番号】 166717

【提出日】 平成11年 8月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 27/28 101

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社  
淀川製作所内

    【氏名】 樋口 達也

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社  
淀川製作所内

    【氏名】 尾崎 秀典

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社  
淀川製作所内

    【氏名】 北原 隆宏

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社  
淀川製作所内

    【氏名】 石割 和夫

【特許出願人】

    【識別番号】 000002853

    【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号梅田センター  
ビル

    【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100062144

    【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

【識別番号】 100083356

【弁理士】

【氏名又は名称】 柴田 康夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717866

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 含フッ素ポリマー積層体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) テトラフルオロエチレン30～81モル%および少なくとも1種の他のモノマー70～19モル%からなり、ポリマー鎖中および/またはポリマー末端にカーボネート基を有し、0.1～100g/10分のメルトフローレート(200℃、5Kg荷重)、および90～200℃の融点を有するテトラフルオロエチレン共重合体の層、

(2) 該層(1)の一表面上に形成された、酢酸ビニル含有量X(モル%)およびメチルエステルの鹸化度Y(%)が、 $X \times Y / 100 \geq 7.0$ を満足するエチレン-酢酸ビニル共重合体の層、

および

(3) 該層(2)の上に形成されたポリオレフィン系樹脂の層からなる積層体。

【請求項2】 テトラフルオロエチレン共重合体が、テトラフルオロエチレン40～81モル%および少なくとも1種の他のモノマー60～19モル%からなる請求項1に記載の積層体。

【請求項3】 テトラフルオロエチレン共重合体のメルトフローレート(200℃、5Kg荷重)が1.0～100g/10分である請求項1または2に記載の積層体。

【請求項4】 テトラフルオロエチレン共重合体のメルトフローレート(200℃、5Kg荷重)は1.0～50g/10分である請求項3に記載の積層体。

【請求項5】 テトラフルオロエチレン共重合体が、230℃で $10 \sim 10^3 \text{ sec}^{-1}$ の臨界剪断速度を有する請求項1～4のいずれかに記載の積層体。

【請求項6】 テトラフルオロエチレン共重合体が、テトラフルオロエチレン、エチレン、式： $\text{CH}_2=\text{CFRf}$ (式中、Rfは炭素数2～10のフルオロアルキル基である。)で示されるフルオロビニル化合物、およびヘキサフルオロプロピレンを含んでなり、テトラフルオロエチレンとエチレンのモル比が40:6

0～90:10であり、フルオロビニル化合物の含有量が（共重合体全体に対して）0～10モル%であり、ヘキサフルオロプロピレンの含有量が（共重合体全体に対して）10～30モル%である請求項1～5のいずれかに記載の積層体。

【請求項7】 エチレン-酢酸ビニル共重合体が、酢酸ビニル含有量X（モル%）およびメチルエステルの鹸化度Y（%）が、 $X \times Y / 100 \geq 10.0$ を満足するエチレン-酢酸ビニル共重合体である請求項1～6のいずれかに記載の積層体。

【請求項8】 エチレン-酢酸ビニル共重合体のメルトフローレート（200℃、5Kg荷重）は0.5～100g/10分である請求項1～7のいずれかに記載の積層体。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載の積層体からなる管状体。

【請求項10】 燃料用チューブである請求項9に記載の管状体。

【請求項11】 請求項1～8のいずれかに記載の積層体からなる容器。

【請求項12】 燃料タンクである請求項11に記載の容器。

【請求項13】 請求項1～8のいずれかに記載の積層体からなるフィルム

【請求項14】 請求項1～8のいずれかに記載の積層体からなるシート。

# 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

### 【発明の属する技術分野】

本発明は、含フッ素ポリマー積層体に関し、更に詳しくは、カーボネート基を有するテトラフルオロエチレン共重合体の層と、ポリオレフィン系樹脂の層を含む積層体に関する。

## 【0002】

### 【従来の技術】

含フッ素ポリマーは、耐熱性、耐薬品性、耐候性、表面特性（低摩擦性など）、電気絶縁性に優れているため種々の用途に用いられている。

一方、含フッ素ポリマーは、一般的に機械的強度や寸法安定性が不充分であったり、価格的に高価であったりする。

そこで含フッ素ポリマーの長所を最大限に生かし、欠点を最小とするため、含フッ素ポリマーと他の有機材料との接着、積層化、無機材料との接着、積層化などの検討が種々行なわれている。

しかし、含フッ素ポリマーは本来接着力が低く、含フッ素ポリマーと他の材料(基材)とを直接接着させることは困難で、熱融着などで接着を試みても、接着強度が不十分であったり、ある程度の接着力があっても基材の種類により接着力がばらつきやすく、接着性の信頼性が不十分であることが多かった。

### 【0003】

含フッ素ポリマーと他の材料とを接着させる方法として、

1. 基材の表面をサンドブラスター処理などで物理的に荒らす方法、
2. 含フッ素ポリマーをナトリウム・エッチング、プラズマ処理、光化学的処理などの表面処理を行なう方法、
3. 接着剤を用いて接着させる方法

などが主に検討されているが、前記 1、2 については、処理工程が必要となり、また、工程が複雑で生産性が悪い。また、基材の種類や形状が限定される。そもそも、接着力も不十分であり、えられた積層体の外観上の問題(着色や傷)も生じやすい。

前記 3 の接着剤の検討も種々行なわれている。一般のハイドロカーボン系の接着剤は、接着性が不十分であるとともに、それ自体の耐熱性が不十分で、一般に高温での成形や加工を必要とするフッ素ポリマーの接着加工条件では、耐えられず、分解による剥離や着色などを起こす。この接着剤を用いた積層体も接着剤層の耐熱性、耐薬品性、耐水性が不十分であるために、温度変化や、環境変化により接着力が維持できなくなり、信頼性に欠ける。

### 【0004】

一方、官能基を有する含フッ素ポリマーを用いた接着剤または接着剤組成物による接着の検討が行なわれている。

たとえば含フッ素ポリマーに無水マレイン酸やビニルトリメトキシシランなどに代表されるカルボキシ基、カルボン酸無水物残基、エポキシ基、加水分解性シリル基を有するハイドロカーボン系単量体をグラフト重合した含フッ素ポリマ

ーを接着剤に用いた報告（たとえば特開平 7 - 1 8 0 3 5 号、特開平 7 - 2 5 9 5 2 号、特開平 7 - 2 5 9 5 4 号、特開平 7 - 1 7 3 2 3 0 号、特開平 7 - 1 7 3 4 4 6 号、特開平 7 - 1 7 3 4 4 7 号各公報）やヒドロキシアルキルビニルエーテルのような官能基を含むハイドロカーボン系単量体をテトラフルオロエチレンやクロロトリフルオロエチレンと共重合した含フッ素共重合体と、イソシアナート系硬化剤との接着性組成物を硬化させ、塩化ビニルとコロナ放電処理された E T F E（エチレン／テトラフルオロエチレンポリマー）との接着剤に用いた報告（たとえば特開平 7 - 2 2 8 8 4 8 号公報）がなされている。

これら、ハイドロカーボン系の官能基モノマーをグラフト重合または共重合した含フッ素重合体を用いた接着剤または接着剤組成物は、耐熱性が不十分でフッ素樹脂との高温での加工時や、高温での使用時では分解・発泡などが起き接着強度を低下させたり、剥離したり、着色したりする。また前記特開平 7 - 2 2 8 8 4 8 号公報記載の接着剤組成物では、フッ素樹脂はコロナ放電処理を必要とする。

#### 【 0 0 0 5 】

また、カルボン酸やその誘導体を含有するパーフルオロビニルエーテル化合物を含フッ素モノマーと共重合した官能基を有する含フッ素重合体を接着剤や接着剤組成物に用いたものが報告されている。米国特許第 4 9 1 6 0 2 0 号明細書には、カルボン酸基、それらの誘導体を有するパーフルオロビニルエーテルをテトラフルオロエチレンなどと共重合して導入した官能基を有する含フッ素ポリマーを用いた積層体が記載されている。

これは、カルボン酸基などを有する前記の含フッ素重合体がエポキシ樹脂やウレタン樹脂といった接着性樹脂を介して金属やその他基材に積層したものであって、使用時におけるエポキシ樹脂やウレタン樹脂などの耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性に問題がある。

#### 【 0 0 0 6 】

W O 9 8 / 5 8 9 7 3（1998 年 12 月 30 日公開）には、ポリマー末端がカーボネート末端であるテトラフルオロエチレン共重合体の層と、熱可塑性樹脂等の他の材料の層と、それらの間に挟まれた中間層を含む積層体が開示されてお

り、他の材料としてポリエチレンを用いた場合に中間層としてエポキシ基含有ポリエチレンを用いた積層体が一例として記載されている。

しかし、エポキシ基含有ポリエチレンにより、ポリマー末端がカーボネート末端であるテトラフルオロエチレン共重合体の層とポリエチレンの層とを接着した場合、初期接着強度は高いものの、経時的に接着強度が低下する傾向があり、また、エポキシ基含有ポリエチレン自体、燃料油に対して耐性が低く、溶解するので、積層体を燃料油用のチューブやタンクに用いることはできない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、接着強度が経時的に劣化せず、しかも燃料油に対して耐性の高い、カーボネート基を有するテトラフルオロエチレン共重合体の層とポリオレフィン系樹脂の層を強固に接着した積層体を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、上記課題は、(1) テトラフルオロエチレン 30～81 モル% および少なくとも 1 種の他のモノマー 70～19 モル% からなり、ポリマー鎖中 および/またはポリマー末端にカーボネート基を有し、0.1～100 g/10 分のメルトフローレート (200℃、5 Kg 荷重)、および 90～200℃ の融点を有するテトラフルオロエチレン共重合体の層、(2) 該層 (1) の一表面上に形成された、酢酸ビニル含有量 X (モル%) およびメチルエステルの鹼化度 Y (%) が、 $X \times Y / 100 \geq 7.0$  を満足するエチレン-酢酸ビニル共重合体の層、および (3) 該層 (2) の上に形成されたポリオレフィン系樹脂の層からなる積層体により解決される。

【0009】

本発明で用いるテトラフルオロエチレン共重合体中に含まれるカーボネート基とは、一般に  $-OC(=O)O-$  の結合を有する基であり、具体的には、 $-OC(=O)O-R$  基 [式中、R は水素原子、有機基 (例えば、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキル基、エーテル結合を有する  $C_2 \sim C_{20}$  アルキル基など) 又は I、II、VII 族元素である。] の構造のものである。カーボネート基の例としては、 $-OC(=O)OCH_3$



、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{OC}_8\text{H}_{17}$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ などが好ましく挙げられる。

#### 【0010】

ポリマー鎖末端にカーボネート基を有するテトラフルオロエチレン共重合体とは、テトラフルオロエチレン共重合体のポリマー鎖の片末端又は両末端にカーボネート基含有官能基を有するものである。一方、ポリマー鎖中にカーボネート基を有するテトラフルオロエチレン共重合体とは、カーボネート基を有するエチレン性単量体を、テトラフルオロエチレンと共重合して得られるものである。1つのポリマー鎖の末端と鎖中の両方にカーボネート基を有していてもよい。

これらのなかでも、ポリマー鎖末端にカーボネート基を有するテトラフルオロエチレン共重合体が、耐熱性、機械特性、耐薬品性を著しく低下させないので、又は生産性、コスト面で有利であるので、好ましい。

なお、本発明で用いるカーボネート基を有するテトラフルオロエチレン共重合体には、カーボネート基を含まない重合体が配合されていてもよい。

#### 【0011】

さらに本発明において、熱融着において、積層の相手材料であるポリオレフィンが熱分解しない温度で融着でき、テトラフルオロエチレン共重合体が、そのような温度で、十分に流動できる粘度であることが必要である。ポリオレフィンの好ましい熱融着温度範囲は約 $200^{\circ}\text{C}$ ～ $280^{\circ}\text{C}$ である。従って、本発明で用いるテトラフルオロエチレン共重合体もこの温度範囲で熔融でき、流動できる熔融粘度を有している必要がある。

そこで、本発明で用いるテトラフルオロエチレン共重合体は、 $200^{\circ}\text{C}$ 、5kg荷重、オリフィス径2mm、ランド長8mmにおいて、 $0.1\sim 100\text{g}/10\text{分}$ 、好ましくは $1.0\sim 100\text{g}/10\text{分}$ 、さらに好ましくは $1.0\sim 50\text{g}/10\text{分}$ のメルトフローレート(MFR)を有し、 $90\sim 200^{\circ}\text{C}$ の融点を有しているのが望ましい。

#### 【0012】

さらに本発明で用いるテトラフルオロエチレン共重合体は、 $230^{\circ}\text{C}$ で $10\sim 10^3\text{sec}^{-1}$ の範囲の臨界剪断速度を有しており、従来のフッ素樹脂よりも低温で

成形できる。この臨界剪断速度の故に、本発明で用いるテトラフルオロエチレン共重合体は、単独でフィルムや筒状体等の成形品に成形できることはもちろんのこと、ポリオレフィン系樹脂との共押出成形もできる。

## 【0013】

好ましい1つの形態では、本発明で用いるテトラフルオロエチレン共重合体は、テトラフルオロエチレン (TFE) 40～81モル%、他のモノマー60～19モル%、特にTFE 40～81モル%、エチレン (Et) 6～43モル%およびヘキサフルオロプロピレン (HFP) 10～30モル%のモノマー組成を有している。

TFEの割合が多いと重合速度が低下するので、より好ましいモノマー組成は、TFE 40～60モル%、Et 24～43モル%、HFP 10～30モル%である。

本発明で用いるテトラフルオロエチレン共重合体は、HFPの含有量の増加と共に連続的にその融点が降下し、また結晶性も低下するので透明性は向上する。

## 【0014】

別の好ましい形態では、本発明で用いるテトラフルオロエチレン共重合体は、TFE、HFPおよびEtに加えて、変性モノマーとして、式：



(式中、Rfは炭素数2～10のフルオロアルキル基である。)で示されるフルオロビニル化合物を含んでいてよい。

Rfの炭素数が2より少ないとテトラフルオロエチレン共重合体の改質(たとえば、共重合体の成形時や成形品のクラック発生の抑制)が十分になされず、一方10より多くなると重合反応性の点で不利になるので、好ましい炭素数範囲は2～10である。

得られる共重合体の耐熱性の点からは、Rf基はパーフルオロアルキル基、ω-ハイドロまたはω-クロロパーフルオロアルキル基であるのが最も好ましい。

## 【0015】

このようなフルオロビニル化合物のうち、共重合性、モノマーの製造時の経済性、得られた共重合体の物性から、式：



(式中、nは2～10の数である。)

で表されるフルオロビニル化合物が好ましく、とりわけnが3～5の数であるフルオロビニル化合物(II)が好ましい。

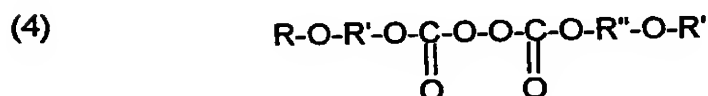
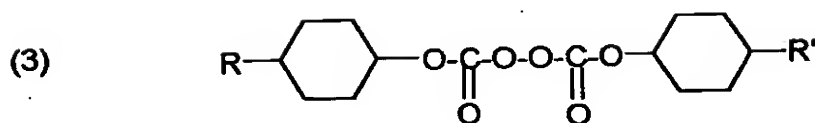
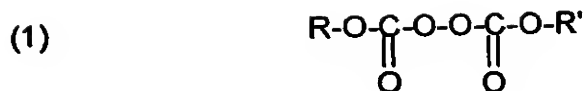
変性モノマーとしてフルオロビニル化合物(I)を用いる場合のモノマー組成は、テトラフルオロエチレンとエチレンのモル比が40:60～90:10であり、フルオロビニル化合物の含有量が(共重合体全体に対して)0～10モル%であり、ヘキサフルオロプロピレンの含有量が(共重合体全体に対して)10～30モル%である。

#### 【0016】

本発明のテトラフルオロエチレン共重合体は、ETFEの重合に採用されている重合方法によって製造することができる。

ポリマー鎖末端にカーボネート基を導入する為に、本発明のテトラフルオロエチレン共重合体の製造には、パーオキシカーボネートを重合開始剤として用いる。パーオキシカーボネートとしては、下記式(1)～(4)：

【化 1】



(式中、RおよびR'は、炭素数1～15の直鎖状または分岐状の一価飽和炭化水素基、もしくは末端にアルコキシ基を含有する炭素数1～15の直鎖状または分岐状の一価飽和炭化水素基、R''は、炭素数1～15の直鎖状または分岐状の二価飽和炭化水素基、もしくは末端にアルコキシ基を含有する炭素数1～15の直鎖状または分岐状の二価飽和炭化水素基を表す。)  
で示される化合物が好ましく用いられる。

【0017】

とりわけ、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシカーボネート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートなどが好ましい。

重合方法としては、工業的にはフッ素系溶媒を用い、重合開始剤としてパーオキシカーボネートを使用した水性媒体中での懸濁重合が好ましいが、他の重合方法、例えば溶液重合、塊状重合、なども採用できる。

## 【0018】

フッ素系溶媒としては、ハイドロクロロフルオロアルカン類（例えば、 $\text{CH}_3\text{CClF}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{FCF}_3\text{CF}_2\text{CCl}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_2\text{CClCF}_2\text{CFHCl}$ ）、クロロフルオロアルカン類（例えば、 $\text{CF}_2\text{CClCFClCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFClCFClCF}_3$ ）、パーフルオロアルカン類（例えば、パーフルオロシクロブタン、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ）が使用でき、中でもパーフルオロアルカン類が好ましい。

溶媒の使用量は、懸濁性、経済性の面から、水に対し10～100重量%とするのが好ましい。

## 【0019】

重合温度は特に限定されないが、0～100℃でよい。

重合圧力は、用いる溶媒の種類、量および蒸気圧、重合温度などの他の重合条件に応じて適宜定められるが、通常0～50 kgf/cm<sup>2</sup>Gであってよい。

## 【0020】

本発明のテトラフルオロエチレン共重合体の製造に際しては、分子量調整のために、通常の連鎖移動剤、例えばイソペンタン、n-ペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサンなどの炭化水素；メタノール、エタノールなどのアルコール；四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチルなどのハロゲン化炭化水素を用いることができる。

## 【0021】

エチレン-酢酸ビニル共重合体として、種々の酢酸ビニル含有量および鹸化度のものが市販されているので、その中から酢酸ビニル含有量X（モル%）およびメチルエステルの鹸化度Y（%）が、 $X \times Y / 100 \geq 7.0$ を満足するものを選択すればよい。

例えば、株式会社クラレから市販されているエパールF101は、酢酸ビニル含有量68モル%で、鹸化度95%であるから、 $X \times Y / 100$ は64.6となる。東ソー株式会社から市販されているメルセンH6051は、酢酸ビニル含有量11.2モル%で、鹸化度100%であるから、 $X \times Y / 100$ は11.2となる。田岡化学株式会社から市販されているテクノリンクK200は、酢酸ビニ

ル含有量 11.2 モル%で、鹼化度 85%であるから、 $X \times Y / 100$  は 9.52 となる。これらはいずれも本発明において使用できるエチレン-酢酸ビニル共重合体である。

#### 【0022】

エチレン-酢酸ビニル共重合体のメルトフローレート（200℃、5Kg 荷重）は 0.5～100g/10分、好ましくは 1.0～50g/10分である。

エチレン-酢酸ビニル共重合体の粘度は、テトラフルオロエチレン共重合体の粘度と近い方が好ましい。両者が離れすぎると、成形時テトラフルオロエチレン共重合体の層あるいはエチレン-酢酸ビニル共重合体の層の厚みにムラが生じる。従って、エチレン-酢酸ビニル共重合体のメルトフローレートは、上記の範囲にあるのが望ましい。

#### 【0023】

ポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン-メチルアクリレート共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-エチルアクリレート-無水マレイン酸共重合体などが好ましく使用できる。とりわけ、ポリエチレンが好ましい。

#### 【0024】

エチレン-酢酸ビニル共重合体層（2）とポリオレフィン系樹脂層（3）との接着強度を向上するために、既知の接着性オレフィン（例えば無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレンなど）、無水マレイン酸変性ポリスチレンなどを接着剤として用いてもよい。

#### 【0025】

本発明の積層体の各層には、それぞれが持つ特性を損なわない範囲で、それぞれの層に適当な補強剤、充填剤、安定剤、紫外線吸収剤、顔料、その他の適当な添加剤を含有させることも可能である。

このような添加剤によって、熱安定性、表面硬度、耐摩耗性、帯電性、耐候性、その他の性質を向上することができる。

#### 【0026】

本発明の積層体の製法は、テトラフルオロエチレン共重合体の形態や他の層に用いる材料の形態などに応じて、適宜選択される。

例えば、各層を形成する重合体材料を、多層共押出しで各層を同時に一体化し、フィルム形状、シート形状、チューブ形状、ホース形状、ボトル形状、タンク形状の成形品を製造することができる。

# 【0027】

## 【実施例】

### 実施例 1

含フッ素ポリマー（モノマー組成（モル比）：TFE/Et/HEP/H2P=46.2/35.8/17.5/0.5；融点158℃；MFR20g/10分（230℃、5kg荷重）のペレットを直径120mmの金型に入れ、230℃に設定したプレス機にセットし、約50kgf/cm<sup>2</sup>に圧力で溶融プレスして厚さ0.5mmのシートを作成した。

別途、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）（株式会社クラレ製エバールF101A。酢酸ビニル含有量X：68モル%；鹼化度Y：95%；X×Y/100=64.6）、無水マレイン酸変性ポリエチレン（三井化学株式会社製アドマーNF528）、および高密度ポリエチレン（日本ポリケム株式会社製バテックHD HJ560）それぞれを230℃で上記と同様にプレスして厚さ0.5mmのシートを作成した。

# 【0028】

次に、上記で得たシート4枚を含フッ素ポリマー/エチレン-ビニルアルコール共重合体/変性ポリエチレン/ポリエチレンの順に重ね、含フッ素ポリマーシートとエチレン-ビニルアルコール共重合体シートとの間の一部にスペーサーとしてポリイミドフィルムを挟み、直径120mmの金型に入れ、230℃に設定したプレス機にセットし、10kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で10秒間加圧して溶着させた。

# 【0029】

スペーサーのポリイミドフィルムを取り除き、非溶着部分を接着強度試験におけるつかみ部分とし、テンシロン万能試験機（オリエンテック株式会社製）を用

い、T字剥離試験法によって、最大剥離強度（初期）、および耐燃料油性強度を測定した。

耐燃料油性強度としては、サンプルを、燃料（CM15：イソオクタン／トルエン＝50／50（容量比）にメタノール15容量％を混合）に60℃で168時間浸漬した後に測定した最大剥離強度を用いた。

結果を表1に示す。

【0030】

実施例2～3および比較例1～4

層の構成を以下のように変え、各層の材料を以下のように選択した以外は実施例1と同様にしてシートを作成し、溶着し、最大剥離強度（初期）、および耐燃料油性強度を測定した。結果を表1に示す。

（実施例2）

層構成：TFE共重合体層／エチレン－酢酸ビニル共重合体層／ポリオレフィン層

TFE共重合体：実施例1と同じ

エチレン－酢酸ビニル共重合体層：EVOH（東ソー株式会社製メルセンH6051。酢酸ビニル含有量X：11.2モル％；鹼化度100％； $X \times Y / 100 = 11.2$ ）

ポリオレフィン：低密度ポリエチレン（東ソー株式会社製ペトロセン 292）

【0031】

（比較例1）

層構成：TFE共重合体層／エポキシ基含有ポリエチレン／ポリオレフィン層

TFE共重合体：実施例1と同じ

エポキシ基含有ポリエチレン：エポキシ変性ポリエチレン（日本ポリオレフィン株式会社製レクスパール RA3150）

ポリオレフィン：ポリエチレン（宇部興産株式会社製UBEポリエチレン L519）

実施例3



層構成：実施例 1 と同じ

エチレン-酢酸ビニル共重合体層として、EVOH（田岡化学株式会社製テクノリンク K 200。酢酸ビニル含有量：11.2 モル%；鹼化度 85%； $X \times Y / 100 = 9.52$ ）を用いた以外は実施例 1 と同じ

【0032】

比較例 2

層構成：実施例 1 と同じ

エチレン-酢酸ビニル共重合体層として、EVOH（東ソー株式会社製メルセン H6410M。酢酸ビニル含有量：11.2 モル%；鹼化度 40%； $X \times Y / 100 = 4.48$ ）を用いた以外は実施例 1 と同じ

【0033】

比較例 3

層構成：実施例 1 と同じ

エチレン-酢酸ビニル共重合体層として、EVA（東ソー株式会社製ウルトラセン 540。酢酸ビニル含有量：3.5 モル%；鹼化度 0%； $X \times Y / 100 = 0$ ）を用いた以外は実施例 1 と同じ

【0034】

比較例 4

層構成：実施例 1 と同じ

TFE 共重合体として、実施例 1 の含フッ素ポリマーの粉末 190 kg、純水 200 L を 500 L ステンレス製槽に入れ、28% アンモニア水 1.4 kg を加え攪拌を行ないながら 80℃ で 5 時間加熱した。内容物粉末を取り出し、水洗、乾燥を行ない、粉末状のポリマーを得、これを用いた。

【0035】

【表 1】

	T F E 共重合体	接着層 (エチレ ン-酢酸ビニル 共重合体層)	最大接着強 度 (初期) (kg/cm)	燃料油浸漬 後の接着強 度(kg/cm)	燃料油浸漬 による接着 剤層の溶解 試験
実施例 1	(実施例 1)	EVOH $X \times Y / 100 = 64.6$	樹脂切れ >7.38	2.30	不溶
実施例 2	(実施例 1)	EVOH $X \times Y / 100 = 11.2$	2.82	1.78	不溶
比較例 1	(実施例 1)	エポキシ変性ポ リエチレン	樹脂切れ >4.06	× 接着剤溶解 のため自然 はくり	溶解
実施例 3	(実施例 1)	EVOH $X \times Y / 100 = 9.52$	2.64	× 接着剤溶解 のため自然 はくり	溶解
比較例 2	(実施例 1)	EVOH $X \times Y / 100 = 4.48$	× 自然はくり		溶解
比較例 3	(実施例 1)	EVA $X \times Y / 100 = 0$	× 自然はくり		溶解
比較例 4	(実施例 1) (アト*末端)	EVOH $X \times Y / 100 = 64.6$	× 自然はくり		不溶

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 接着強度が経時的に劣化せず、しかも燃料油に対して耐性の高い、カーボネート基を有するテトラフルオロエチレン共重合体の層とポリオレフィン系樹脂の層を強固に接着した積層体を提供する。

【解決手段】 (1)テトラフルオロエチレン30～81モル%および少なくとも1種の他のモノマー70～19モル%からなり、ポリマー鎖中および／またはポリマー末端にカーボネート基を有し、0.1～100 g / 10分のメルトフローレート (200℃、5K g 荷重)、および90～200℃の融点を有するテトラフルオロエチレン共重合体の層とポリオレフィン樹脂の層を、酢酸ビニル含有量X (モル%) およびメチルエステルの鹸化度Y (%) が、 $X \times Y / 100 \geq 7.0$  を満足するエチレン-酢酸ビニル共重合体の層により接着する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002853]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

氏 名

ダイキン工業株式会社